

辽宁省菱镁矿现状及耐火材料产业的发展

张国栋¹, 史大业², 庞宝贵³

1. 辽宁科技大学 2. 辽宁省非金属矿工业协会

3. 大石桥市宝鼎耐火材料有限公司

辽宁省辽南地区拥有世界罕见的优质菱镁矿资源、储量大、品位高、埋藏浅、易开采, 储量约为 34 亿吨, 大致占全国的 85%, 占世界的 20%, 具有大规模开采的价值。几十年来在本地区形成以菱镁矿开采、原料煅烧、镁质耐火材料生产的产业链, 到上世纪九十年代末, 本地区已成为世界最大的镁质原料出口基地。随着高温工业的发展, 到本世纪初该地区以民营企业为主建立了一大批镁质耐火材料原料及制品的生产企业, 产能已超过 1000 万吨的生产能力。同时, 英国、德国、日本、韩国、奥地利等国家和地区分别在辽南地区建立了一批独资、合资耐火材料生产企业。尽管如此, 辽宁省在镁资源综合利用、耐火材料生产的品种和技术上还存在着产业结构不合理, 深加工能力不强, 缺乏系统科技创新能力等问题, 所以深入、系统、全面探索辽宁省菱镁矿资源综合利用, 耐火材料产业长远发展战略具有非常重要的意义。

一、菱镁矿资源及镁质原料的现状与发展

辽宁省的菱镁矿资源主要分布在海城、大石桥、岫岩、凤城、宽甸、抚顺等地区, 目前开采量及原料生产量、出口量均占世界首位。目前已经地质勘察的矿区有 12 个, 主要的有大石桥金鼎的桦子峪镁矿、海城镁矿、海城峰驰镁矿、岫岩偏岭镁矿等。

表 1 镁石分级指标(金鼎的桦子峪镁矿指标)

品名	主要理化指标
M47A(特级矿)	$MgO \geq 47$ $SiO_2 \leq 0.3$ $Fe_2O_3 \leq 0.28$ $C/S \geq 2$
M47B(特级矿)	$MgO \geq 47$ $SiO_2 \leq 0.4$ $Fe_2O_3 \leq 0.3$ $CaO \leq 0.6$
M47C(特级矿)	$MgO \geq 47$ $SiO_2 \leq 0.6$ $Fe_2O_3 \leq 0.3$ $CaO \leq 0.6$
M46(一级矿)	$MgO \geq 46$ $SiO_2 \leq 0.8-1.2$ $Fe_2O_3 \leq 0.4$ $CaO \leq 0.8-1.2$
M45(二级矿)	$MgO \geq 45$ $SiO_2 \leq 1.5$ $CaO \leq 0.6$

1. 矿山开采现状、问题及措施

辽宁现有菱镁矿开采企业近百家, 年开采菱镁矿约 2000 万吨, 已开采的大型菱镁矿山(储量大于 5000 万吨)4 座, 中型菱镁矿山(储量 1000-5000 万吨)9 座, 其余均为储量小于 1000 万吨的矿山, 年开采量 100 万吨以上企业有 4 家, 其余全为小矿山企业。

问题:

- 1) 破坏生态, 污染环境;
- 2) 利用不当, 浪费资源;



3) 事故多发, 危害健康。

小矿山企业采用不合理“鸡窝式”开采, 破坏生态环境, 造成严重的粉尘污染, 同时矿粉堆积如山, 形成生态隐患。伴随高品位菱镁矿开采, 低品位矿和产生的矿粉没有合理利用, 造成资源浪费, 矿山的洞内开采容易出现安全事故, 同时大量的粉尘也威胁矿工的身心健康。

措施:

- 1) 整体规划, 有序科学开采;
- 2) 严格管理, 剥岩合理, 强化绿化;
- 3) 低品位矿提纯、浮选;
- 4) 矿石分级, 均化处理;
- 5) 矿山就近发展镁建材。

认真普查辽宁菱镁资源, 统一规划, 实行合理、科学有序开采, 同时要有严格的审批制度, 剥岩比要合理, 对低品位矿和矿粉通过浮选提纯, 有效利用。在矿山附近就地利用矿粉, 低品位矿进行分级生产, 可以节约大量成本和减少污染。

2. 轻烧氧化镁(轻烧镁)

轻烧氧化镁是中档镁砂、高纯镁砂、电熔镁砂的主要原料, 同时是镁化工、镁建材的主要原料。辽宁煅烧轻烧氧化镁主要窑炉为反射窑, 目前全省轻烧反射窑有 1600 座左右, 产量 500 万吨/年左右。

问题:

- 1) 反射窑生产能力小、数量多、分布广、自动化程度低;
- 2) 矿石原料受限;
- 3) 能耗高、环境污染严重;
- 4) 产品活性低且不稳定。

反射窑能耗高、效率低、污染严重, 同时原料必须是块矿, 造成资源浪费, 而且 CO₂ 排放量大, 无法回收。以 600 万吨轻烧镁计, 矿石分解 CO₂ 量 660 万吨, 燃煤产生 CO₂ 460 万吨, 总计 1120 万吨, 产生粉尘 60 万吨, 而且轻烧粉活性低 (>150 秒), 不利于高纯、高档次耐火原料生产和镁建材、镁化工行业应用。

措施:

- 1) 矿山就近生产, 规模化集约生产;
- 2) 淘汰反射炉, 推广新型窑炉技术; (如回转窑、流化悬浮炉、烧生灰竖窑等)
- 3) 回收 CO₂、粉尘技术;
- 4) 余热利用技术;
- 5) 轻烧 MgO 活化技术。

采用上述措施, 不仅有效地利用了矿山资源, 降低环境污染, 同时通过回收 CO₂、回收粉尘、回收余热再利用, 可以创造巨大的经济效益, 又具有明显的社会效益。

3. 重烧氧化镁(重烧镁砂)

重烧镁砂是生产镁质烧成砖、镁质复合砖及不定形耐火材料的主要原料。主要是菱镁矿 1700℃左右煅烧产物。全省重烧窑 400 座左右,产量估计 300 万吨/年。

问题:

- 1) 竖窑容量小,数量多且分散;
- 2) 粉尘污染严重;
- 3) CO₂污染严重。

竖窑小、数量多、分散,必将造成大量污染和浪费,每年按 300 万吨镁砂计,可产生 20 万吨粉尘,矿石分解 CO₂330 万吨,燃料产生 CO₂330 万吨,总计 660 万吨,污染相当惊人。

措施:

- 1) 矿山就近生产,减少运费;
- 2) 推广全机械化大型封闭竖窑技术;
- 3) 推广回收 CO₂技术。

采用上述措施,不仅可创造可观的经济效益,同时明显改变现场环境,降低污染。

4. 中档镁砂、高纯镁砂

以上二者均是采用二步煅烧工艺,以高纯轻烧 MgO 为原料,压成球团,在 1750-1850℃高温下煅烧,形成烧结程度好,结晶良好,化学纯度高的 MgO。全省中档竖窑和高纯油竖窑大致有近 200 座,产能 100 多万吨。

中档镁砂问题:

- 1) 湿法成球,能耗高;
- 2) 燃料污染成品,降低纯度;
- 3) 粉尘、烟气污染严重。

措施:

- 1) 减少白煤(或焦炭)作为燃料;
- 2) 干法成球;
- 3) 封闭生产,推广高效除尘技术;
- 4) 采用高活性氧化镁为原料。

中档镁砂由于湿法成球,能耗高,用煤作燃料虽成本低,不但污染产品,且产品体积密度低。同时燃烧产物 CO₂、SO₂排入大气中,每吨产品将产生 850kgCO₂,以每年 50 万吨中档镁砂为例,每年排放 CO₂42.5 万吨,粉尘 1 万吨。所以干法成球、煤改油、高效除尘,不但能耗、污染下来了,同时经济效益上去了,而且产品质量上去了(烧结好)。

高纯镁砂问题:

- 1) 粉尘污染;



2) CO₂污染。

措施:

- 1) 采用高活性氧化镁为原料;
- 2) 生产线密封生产, 高效除尘;
- 3) 发展高体密高纯镁砂, 部分取代电熔镁砂。(MgO>98%, >3.40g/cm³)

高纯镁砂主要以高活性轻烧氧化镁作为原料, 烧结镁砂 MgO>98%, 体积密度>3.40g/cm³, 代替大部分电熔镁砂制造镁碳砖, 而且效益也会比较好, 可节省大量电耗。

5. 电熔镁砂

电熔镁砂由于结晶大、致密, 作为炼钢转炉、电炉以及精炼钢包渣线镁碳砖的主要原料, 是目前最佳的主体原料, 其中低铁大结晶电熔镁砂又是电器元件中良好的填充绝缘材料。目前全省电熔炉 1100 多座, 产能近 200 万吨。

问题:

- 1) 工艺落后, 设备陈旧, 自动控制差, 效率低;
- 2) 能耗高, 污染严重。

电熔炉设备落后、能耗大, 几十年炉型无大的变化, 烟气、粉尘严重污染环境。生产每吨电熔镁砂耗电 3000kwh, 大结晶电熔镁砂耗电 2600 kwh 以上。按全省 200 万吨计算, 每年耗电大致 60 亿度, 年排放 CO₂220 万吨, 年排放粉尘 10 万吨。

措施:

- 1) 逐步淘汰高污染、高能耗的小容量电熔镁砂生产线;
- 2) 采用大功率节能变压器;(大于 1600KVA 和 3000KVA)
- 3) 提高自动化、机械化水平;
- 4) 推广余热回收、CO₂回收、高效除尘技术;
- 5) 采用合成技术提高电熔镁纯度, 降低杂质;
- 6) 提高炉窑的保温能力, 减少热能损失;
- 7) 加强技术攻关, 提高结晶尺寸, 扩大用途;
- 8) 综合利用菱镁矿资源。

淘汰小容量电炉, 推广大功率、节能、环保变压器, 自动上料, 微机控制、全封闭熔炼作业, 采用余热、粉尘、CO₂回收技术, 彻底解决高能耗, 高污染问题。

二、镁质耐火材料现状与发展

耐火材料是钢铁、有色金属、建材、石油、化工、能源等高温工业的重要基础材料, 为高温工业的发展和技术进步发挥了不可替代的作用。近十年, 我国高温工业的规模都稳居世界之首, 成为世界耐火材料第一消耗大国。粗钢产量由 2001 年的 1.6 亿吨增长到 2012 年的 7.2 亿吨; 10 种有色金属产量由 2001 年的 857 万吨增长到 2012 年的 3500 万吨; 水泥产量由 2001 年的 6.61 亿吨增长到 2012 年的 22 亿吨等等。耐火材料工业的

发展同样迅猛,产量增加,品种增加,质量提高,已基本满足高温工业对耐火材料的要求。耐火材料从2001年的1000万吨左右增长到2012年的2950万吨,耐火材料出口量由2001年的40万吨增长到2012年的210万吨,中国成为世界最大的耐火材料生产和消费国,世界耐火材料的主要生产基地,耐火原料的生产在国际上占有举足轻重的地位。

辽宁情况同全国情况一样,镁质耐火材料也由2001年百万吨级增长到2012年500万吨左右,加上原料远远超过1000万吨,企业已有500家左右,规模企业也有几十家,镁质耐火材料及原料也成为在世界上最有话语权的行业,产品规模、产品结构、生产设备也都发生了巨大变化,但原料的生产状态变化较小,也成为行业发展、节能减排、低碳经济发展的瓶颈。

目前我省镁质材料主要分为两大类、六大系列。

1. 镁碳质及镁钙碳质耐火材料

含碳耐火材料包括镁碳、镁钙碳、镁铝碳、铝镁碳质耐火材料,为不烧耐火定型制品,是我省第一大生产品种,也是世界最大的生产基地,生产总量在200万吨左右,主要用于钢铁工业;最大生产企业为营口金龙集团和青花集团,无论理化指标和使用效果均达到了世界领先水平。

表2 镁碳砖使用效果(青花集团)

LD 转炉	溅渣喷补条件, 寿命最高 2 万炉次以上
UHP 电炉	500-800 炉
LF 钢包	100 炉左右
LF-VD 钢包	根据 VD 比率的不同包龄在 25-80 炉

含碳耐火材料目前解决的问题是如何减少或避免结合剂沥青和树脂对环境及人员的危害。所以超低碳镁碳砖和镁钙碳砖及环保型镁碳砖和镁钙碳砖将成为这类产品的研究和发展重点。未来趋势是含碳耐火材料将是稳中有降的发展趋势。

2. 镁铝质耐火材料

镁铝质耐火材料主要指镁铝尖晶石砖、镁铝铁复合尖晶石砖和普通镁铝砖。它是很有发展潜力的耐火材料。主要用于新型水泥回转窑和钢包衬。目前,青花集团产品在干法水泥窑用,窑龄波动在10-15个月之间。镁铝质无碳钢包衬在260吨精炼钢包上使用最高可达130炉,今后将在二次精炼炉、炼铜炉、炼镍炉、水泥回转窑烧成带可能取代 $MgO-Cr_2O_3$ 砖。

3. 镁铬质耐火材料

含 Cr_2O_3 或高铬耐火材料广泛用于炉外精炼RH炉,不锈钢精炼炉,如:VOD、AOD炉,有色金属熔炼炉和吹炼炉、煤的气化炉、石油化工的气化炉与转化炉、无碱玻璃纤



维池窑、水泥回转窑烧成带以及处理垃圾的焚烧熔融炉等，产品包括普通镁铬砖、直接结合镁铬砖、共烧结镁铬砖、电熔再结合镁铬砖、半再结合镁铬砖等，目前辽宁省大约有 20-30 万吨/年产量，青花集团每年就有 10 万吨左右的产量。目前国内 90%以上 RH 炉设备使用青花集团的电熔再结合镁铬砖。在宝钢 RH 浸渍管创造了 301 炉国内最高纪录。

含 Cr₂O₃ 耐火材料在氧化气氛与碱性氧化物(K₂O、Na₂O、CaO 等)共存时，在一定温度下其三价铬(Cr³⁺)会部分转化为对人类健康有害的六价铬(Cr⁶⁺)。六价铬的化合物可溶于水，也可以以气相存在，因此六价铬可以通过烟气进入大气中，也会污染水源。

目前，水泥窑烧成带主要使用镁铬砖，所以今后无铬化及对含铬制品的生产条件、控制方法和废砖回收利用的研究就非常有意义。

4. 镁钙质耐火材料

镁钙质耐火材料包括含 CaO20%~50%的镁钙烧成砖和不烧砖，是典型的绿色耐火材料，是我省名牌产品，全省近 20 万吨产量。营口青花集团 2010 年就生产 13.7 万吨，主要用于不锈钢冶炼的 AOD 炉、VOD 炉、炉外精炼钢包、水泥回转窑烧成带等。

表 3 营口青花集团镁钙砖在 AOD 炉使用效果

使用厂家	最高炉龄	说明
太钢 180tAOD	152 次	该厂最高炉龄
宝钢 120tAOD	209 次	该厂最高炉龄
酒钢 120tAOD	128 次	该厂最高炉龄
张家港浦项 150tAOD	232 次	该厂最高炉龄
韩国浦项 90tAOD	200 次	每年供货量达 70%以上

镁钙砖是应大力发展的绿色耐火材料，研究表明，MgO-CaO 材料能有效吸附钢水中的 P、S 和非金属夹杂物，1500℃以上钢水的 P、S 含量分别降低 50%和 35%，并且，夹杂物数量、尺寸、硬度都明显降低。

5. 镁质和镁锆质耐火材料

镁砖，包括电熔镁砖、高纯镁砖、中档镁砖和烧镁砖，广泛用于钢铁、玻璃、有色等行业，镁锆砖主要应用玻璃窑和石灰窑。

6. 镁质不定形耐火材料

镁质不定形耐火材料主要包括浇注料、修补料、喷补料、捣打料、喷涂料、可塑料、干式料等。

该产品，我省大致有 100 万吨生产量。不定形耐火材料由于生产线投资少、占地面积小、生产工艺简单、生产能耗低、能充分利用资源、产品技术含量高、产品附加值高，应大力发展。目前，日本不定形耐火材料占耐火材料总量 74%，世界上其它发达国家达 50%以上，辽宁只占 20%左右。我省海城中兴集团电炉炉底捣打料，环保复合型

中间包干性料达到国际领先水平, 丹东科大鸿辉公司转炉修补料、喷补料, 达到国内领先水平, 但总体上数量少、品种少, 总体水平不高。高端产品核心技术还未达到世界先进水平, 配套施工装备和拆炉装备还不齐全、不完善, 综合服务水平低。所以, 加大研发不定形耐火材料关键技术的力度, 尤其应加强外加剂、结合剂、施工、拆炉装备研究与开发, 提升不定形耐火材料生产规模、品种及品质, 充分利用镁资源优势, 满足高温工业需要。

三、辽宁镁质耐火材料行业发展战略

我国耐火材料工业已进入结构优化的时期, 科技进步已从消化、吸收、仿造和引进技术为主转变为自主创新为主。耐火材料必须走可持续发展道路, 以提高产品科技含量和综合服务增值来提升企业核心竞争力, 实现耐火材料行业节能、环保和资源有效利用。随着钢铁、有色、建材、石油、化工等高温工业科技进步, 耐火材料消耗必将大幅度下降, 目前, 日本和欧洲吨钢耐火材料消耗为 7~10Kg, 南美为 14Kg, 北美为 12Kg, 而我国约为 19~22Kg, 宝钢最好水平为 9.3Kg, 所以镁质耐火材料行业必须走高效能化、功能化、环保绿色化、长寿化、安全化道路, 同时, 科学、有序、合理开发利用资源, 实施用后耐火材料再利用, 真正实现可持续发展和循环经济。

辽宁今后一个时期, 镁质耐火材料行业在提高菱镁矿资源综合利用率上, 必须把原料提纯、选矿作为重点, 在原料煅烧上, 必须把开发新型窑炉和新技术以及窑炉改造作为主攻方向, 同时, 开发优质合成原料, 在耐火制品上, 重点研究开发优质、高效、环保、节能、功能镁质耐火材料, 同时, 加大镁质不定形耐火材料综合技术开发, 在此基础上, 形成资源、人才、产品、综合配套、研发完整的行业链, 这样才能实现镁质耐火材料行业技术强国, 生产大国的地位。

1. 下游行业技术进步与发展

根据国家制定的十大产业振兴计划、低碳经济发展规划、节能环保政策, “控制总量, 淘汰落后产能, 产业结构调整, 技术优化升级和产业整合” 将是今后高温工业的发展方向。

大力发展洁净钢生产需要的高品质、长寿型、功能化、不导致钢水二次污染的功能耐火材料, 将给镁质、镁钙质耐火材料科技进步带来机遇。

环境友好型无铬碱性耐火材料镁尖晶石(镁铝/镁铁)和镁白云石砖以及具有耐磨、耐热剥落或结构剥落, 低热膨胀且具应力释放的不定形耐火材料成为大型水泥回转窑烧成带无铬化、窑衬长寿化主要发展的优质耐火材料。

有色工业发展深加工产品、提高产品附加值, 需要有关键的高温材料及功能材料的配套开发及相关成套的工程化技术。

2. 科学研究技术开发思路

①镁质材料基础理论和应用技术研究; ②镁质原料的提纯及综合利用的研究与开发; ③煅烧镁石原料的各种高温炉窑的研究与开发; ④高温工业用优质、高效、环保、



功能镁质耐火材料的研究与开发；⑤优质镁质合成原料及高纯度、高耐火性镁质原料的研究与开发；⑥科学、合理、有效的镁质耐火材料的检测方法的研究；⑦耐火材料专用设备、高效、环保、外加剂、结合剂的研究与开发；⑧镁化工、镁建材新产品的研究与开发；

3. 产品结构调整及规模控制

扩大不定形耐火材料比例，研究开发综合服务技术，重点放在材料组成设计、添加剂的选择、综合性能控制和应用技术。稳定扩大功能性镁质耐火材料如 MgO-CaO 材料、全碱性钢包技术、全碱性中间包技术、功能元件等，扩大低品位原料提纯合成优质原料及制品、废弃耐火材料再利用产品。控制镁碳砖、镁铬砖、电熔砖生产规模等。

4. 原料优化提纯及资源综合利用

对低品位矿和采矿产生的大量粉矿，采用浮选提纯，精矿粉达到 $MgO > 47.5\%$ ， $SiO_2 < 0.7\%$ ， $Fe_2O_3 < 0.4\%$ ， $CaO/SiO_2 > 2$ ，通过活性焙烧和活化处理得到轻烧镁，进而煅烧高纯砂 ($MgO > 97.5\%$ ， $CaO/SiO_2 > 2$ ，体积密度 $> 3.30g/cm^3$)，市场将更有竞争力，同时利于环保，同时，开展对低品位矿、粉矿进行均质料、改性料的研究，提高资源利用率。

5. 品牌效应，企业管理和服务的提高

稳定原料和生产工艺，坚持科学管理，加强综合服务能力，使产品长期稳定满足高温工业需要，创造品牌，将令企业立于不败之地。

6. 环保、低耗、功能、高效镁质耐火材料研究与开发

(1) 利用辽宁省的镁质资源，研究开发优质镁质原料，烧结高纯镁砂， $MgO > 97.5\%$ ， $Fe_2O_3 < 0.8\%$ ， $CaO/SiO_2 > 2$ 的高档优质镁砂；

(2) 结合精品钢生产工艺，开发系列、优质、绿色环保、功能耐火材料制品；

① 镁钙系耐火材料

包括烧成和不烧 MgO-CaO 系耐火材料 (CaO 含量 20~50%) 系列产品；

② 镁质功能耐火材料

镁质水口座砖、透气砖、长水口、浸入式水口、滑板等；

③ 镁质不定形耐火材料

镁钙质中间包干式料、中间包气幕挡墙、钢包修补料、镁碳砖抗氧化涂料、钢包永久层捣打料、中间包镁质挡墙、冲击板、碱性覆盖剂等；

④ 优质镁质耐火原料组成、结构、性能关系研究

对不同类型镁质耐火原料显微结构、性能、使用及生产关系的研究。

⑤ 镁质耐火材料检测标准和检测内容的研究

确定合理、科学的检测体系和内容。

⑥ 菱镁矿煅烧机理的研究

综上，通过优质、环保、功能镁质耐火材料研究与开发的攻关，既可促进高温工

业技术进步,同时可以大幅度提高辽宁省镁质材料的技术水平,对辽宁省具有重大的经济效益和社会效益。

7. 废弃耐火材料的综合利用

每年用后耐火材料有几百万吨高,占用大量耕地和污染环境,矿山废弃矿粉近千万吨。开发用后耐火材料的综合利用技术,获得各类有价值的原料,以制作不同种类和品级耐火材料,每年可节省数百万吨的耐火材料,又可创造可观的经济效益。研究直接利用低品位矿、粉矿合成耐火原料的工业技术也是非常有意义的。

8. 窑炉改造及新型窑炉及技术的研究与开发

目前,辽宁省原料煅烧和制品烧成窑炉几十年设备没有根本变化,有些窑炉能耗高、污染严重、工作效率低、产品质量不稳定,急需改造和更换新窑型,这也是当前政策的要求,也是技术进步的要求,应加大力度,如轻烧反射窑、电熔炉等。

9. 重视上游原料及产业链的完善

镁质耐火材料一般都是复合材料,所以需要大量其它原料,上游原料的市场和资源变化,都将影响行业发展、科学研究和开发必须跟上形势变化的步伐,产品及时更新、换代和调整。同时重视结合剂、外加剂、专用设备、燃料情况的变化,这些如果考虑不周,也将会影响企业的发展。

10. 人才培养、培训、学术交流

人才是企业发展的根本,一支管理、科技开发、销售、人才团队必须要有合理年龄、学历、知识结构,同团队带头人的战略思路和人的品质非常重要,是企业的最好品牌。既要有深远的发展战略,管理到位是基础,同时科研、开发、自主创新的能力是可持续发展的关键。善于沟通和交流团队是龙头,这些都需要我们人才培养、人才引进、工程技术继续教育培训。

学校交流是同行之间交流及上游、下游行业之间的交流,随时掌握信息,这样才能使我们的事业事半功倍,掌握企业发展的主动权。

四、结束语

中国已成为最大的镁质耐火材料生产和消费大国,辽宁是主要的基地,镁质耐火材料生产、研究、人才培养的主体都在辽宁,让我们把握好国内外高温工业及资源的发展趋势,在国家的可持续发展战略指导下,坚持低碳、低能耗、低排放、低污染、经济效益和社会效益相统一的低碳经济理念,坚持自主创新,坚持科技领先,坚持产品结构调整,坚持矿石资源有效、合理利用,辽宁必须成为国内外镁质耐火材料行业最强大的地区。